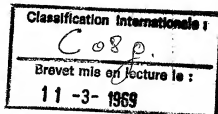


N° 720.658



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 11 septembre 1968 à 14 h. 55  
au Service de la Propriété industrielle;

## ARRÊTE:

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: OELANESSE CORPORATION,  
522 Fifth avenue, New York, N.Y. (États-Unis d'Amérique),  
repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Nouvelles compositions résineuses ther-  
moplastiques ayant des propriétés améliorées de fluidité  
à l'état fondu,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée aux États-Unis d'Amérique le 11 septembre 1967,  
n° 666 952 au nom de M<sup>r</sup> D.E. Sargent dont elle est l'ayant  
droit.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 11 mars 1969.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

720658

n-4304  
B 48 815  
TO

## DESCRIPTION

jointe à une demande de

# BREVET BELGE

déposée par la société dite:

CELANESE CORPORATION

ayant pour objet : Nouvelles compositions résineuses thermo-  
plastiques ayant des propriétés améliorées  
de fluidité à l'état fondu.

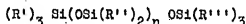
---

Qualification proposée : BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis  
d'Amérique le 11 septembre 1967 sous le n° 666 952

*4* au nom de M<sup>r</sup>. D. E. Sargent.

La présente invention concerne des compositions résineuses thermoplastiques, caractérisées par leur fluidité améliorée à l'état fondu, et qui comprennent un polymère oxyméthylénique tel qu'un copolymère de trioxanne et d'oxyde d'éthylène, où est inextricablement incorporée une huile de silicone, telle qu'une huile de silicone représentée par la formule de constitution suivante :



où R', R'' et R''' sont des radicaux alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone et n est un nombre entier valant 4 à 100.

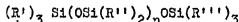
La présente invention concerne des polymères oxyméthyléniques et, plus particulièrement, des polymères oxyméthyléniques qui sont modifiés avec des huiles siliconées ou des polysiloxanes à poids moléculaire moyen, pour améliorer la fluidité du polymère à l'état fondu.

On peut préparer des polymères oxyméthyléniques ayant des groupes oxyméthylène successifs, par polymérisation de trioxanne ou de formaldéhyde. Les polymères oxyméthyléniques ainsi produits sont normalement des matières thermoplastiques et ont une combinaison, unique en son genre, de rigidité, ténacité et inertie, qui motive l'extension de leur application dans des objets moulés ou extrudés. Les opérations de moulage ou d'extrusion exigent une matière suffisamment fluide à l'état fondu, permettant une dispersion et une distribution rapides et uniformes de la matière polymère dans toute la cavité du moule. Cependant, pour la plus grande part à cause de l'ordre dans lequel sont arrangés les motifs oxyméthyléniques et à cause de la présence alternée d'atomes d'hydrogène méthyléniques et d'atomes d'oxygène de fonction éther, la probabilité de liaison hydrogène est très grande, d'où il résulte une matière ayant un point très précis de fusion de cristaux et une grande viscosité à l'état fondu. Bien qu'il soit vrai que la liaison hydrogène soit moindre à l'état fondu, à cause de changements dans la structure cristalline de la matière polymère, il reste suffisamment de liaison entre les chaînes pour donner une matière très visqueuse causant une certaine difficulté de moulage et d'extrusion.

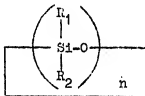
En conséquence, le principal but de la présente invention est de fournir une composition de polymère oxyméthylénique modifié ayant de meilleures propriétés de fluidité à l'état fondu.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description et des exemples qui vont suivre, donnant à titre explicatif, mais nullement limitatif, plusieurs formes de réalisation conformes à l'invention.

D'une manière générale, on atteint les buts de la présente invention (A) en mélangeant des polymères d'oxyméthylène avec une huile de silicone choisie dans le groupe de (1) celles qui ont des groupes siloxane périodiques, selon la formule de constitution linéaire suivante :



dans laquelle  $R'$ ,  $R''$  et  $R'''$  sont des radicaux alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, et  $n$  est un nombre entier compris entre 4 et 100 ou davantage ; et (2) celles qui ont une structure cyclique correspondant à la formule :

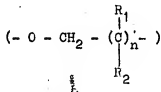


dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont des alkyles ayant 1 à 3 atomes de carbone, et  $n$  est un nombre entier compris entre 4 et 100 ou davantage ; et (B) on ajoutent au mélange un alcali fort, comme catalyseur, ce qui fait que les liaisons siloxane de l'huile de silicone sont attaquées, ouvertes puis amenées à former une structure cyclique autour des chaînes d'oxyméthylène, de sorte que lorsqu'on les soumet aux processus d'extraction, les siloxanes ainsi attachés sont inextricablement reliés au polymère oxyméthylénique.

Des polymères oxyméthyléniques appropriés utiles dans la présente invention comprennent des homopolymères et des copolymères. Des copolymères oxyméthyléniques préférés sont ceux qui contiennent des motifs oxyméthyléniques péri-

diques intercalés avec des groupes -OR- dans la chaîne principale du polymère, R étant un radical divalent contenant au moins deux atomes de carbone directement reliés entre eux et situés dans la chaîne du polymère entre les deux valences, tout substituant sur le radical R étant inerte, c'est-à-dire exempt de groupes fonctionnels gênants, et ne provoquant pas de réactions parasites dans les conditions concernées. On préfère particulièrement des copolymères contenant un pourcentage molaire compris entre 60 et 99,6 moles pour cent de groupes oxyméthyléniques périodiques et compris entre 0,4 et environ 40 moles pour cent de groupes -OR-. On donne la plus grande préférence aux polymères ayant entre 85 et 99,6 moles pour cent de groupes oxyméthyléniques périodiques et entre 0,4 et 15 moles pour cent de groupes -OR-. Dans une forme de réalisation préférée, R peut être, par exemple, un groupe alkylène, ou un groupe alkylène substitué, contenant au moins deux atomes de carbone.

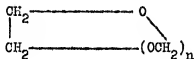
Parmi les copolymères oxyméthyléniques qui peuvent être mis en oeuvre selon cet aspect de la présente invention, il y a ceux qui ont une structure comprenant des motifs périodiques ayant la formule :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 5 et dans laquelle  $n$  est nul dans 60 à 99,6 moles pour cent des motifs périodiques.  $R_1$  et  $R_2$  sont des substituants inertes, c'est-à-dire des substituants qui sont exempts de groupes fonctionnels gênants, et ne provoquent pas de réactions parasites.

Une classe préférée de copolymères oxyméthyléniques est la classe de ceux qui ont une structure comprenant des motifs périodiques oxyméthylène et oxyéthylène, dans lesquels 60 à 99,6 moles pour cent des motifs périodiques sont des motifs oxyméthylène.

Des polymères oxyméthyléniques particulièrement préférés sont ceux dans lesquels sont incorporés des motifs oxyméthyléniques ayant des atomes de carbone voisins qui sont issus d'éthers cycliques ayant des atomes de carbone voisins. Ces copolymères peuvent être préparés par copolymérisation de trioxanne ou de formaldéhyde avec un éther cyclique ayant la formule de constitution :



formule dans laquelle  $n$  est un nombre entier valant zéro à 2.

Des exemples de polymères oxyméthyléniques préférés comprennent des copolymères du trioxanne et d'éthers cycliques contenant au moins deux atomes de carbone voisins, comme par exemple les copolymères indiqués dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.027.352.

Parmi les éthers cycliques spécifiques qui peuvent être mis en oeuvre, on a : l'oxyde d'éthylène ; le 1,3-dioxolane ; le 1,3,5-trioxépane ; le 1,4-dioxanne ; l'oxyde de triméthylène ; l'oxyde de pentaméthylène ; l'oxyde de 1,2-propylène ; l'oxyde de 1,2-butylène ; le néopentyl-formal ; le pentaérythritol-diformal ; la paraldehyde ; le tétrahydrofuranne et le monoxyde de butadiène.

Le terme "oxyméthylène", tel qu'on l'applique dans la présente invention, comprend l'oxyméthylène substitué, dans lequel les substituants sont inertes vis-à-vis des réactions en question, c'est-à-dire qu'ils sont exempts de groupes fonctionnels gênants et qu'ils ne provoquent pas de réactions parasites.

Comme on l'applique dans la présente invention, le terme "copolymère" désigne des polymères ayant deux ou plus de deux groupes monomères, y compris des terpolymères et des polymères supérieurs. Des terpolymères oxyméthyléniques appropriés comprennent ceux qui sont mentionnés dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 444.787 du 1er avril 1965 déposée par W.B. HEINZ et F.B. McANDREW.

Les polymères oxyméthyléniques préférés qui sont mis en oeuvre dans la présente invention sont des matières thermostoplastiques ayant un point de fusion d'au moins 150°C et normalement malléables à une température de 200°C. Leur poids moléculaire moyen en nombre est au moins égal à 10.000. Ces polymères ont une grande stabilité thermique. Les polymères oxyméthyléniques préférés mis en oeuvre ici ont une viscosité inhérente au moins égale à un (mesurée à 60°C, en solution à 0,1 pour cent en poids dans du p-chlorophénol contenant un pourcentage pondéral de 2 pour cent d' $\alpha$ -pinène). Les copolymères oxyméthyléniques préférés présentent une remarquable stabilité en milieu alcalin. Par exemple, si les copolymères chimiquement stabilisés sont chauffés au reflux à une température comprise entre environ 142 et 145°C dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50 pour cent, pendant une période de 45 minutes, la diminution de poids du copolymère est inférieure à un pour cent.

On stabilise les copolymères oxyméthyléniques préférés, de préférence par dégradation des extrémités de la molécule, jusqu'à ce qu'il existe à chaque extrémité une liaison stable entre les atomes de carbone voisins.

On peut avoir recours à la dégradation thermique, comme indiqué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.103.499, ou à la dégradation par hydrolyse, comme indiqué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.219.623.

D'autres polymères oxyméthyléniques appropriés et d'autres procédés appropriés pour leur préparation sont indiqués dans un article de Kern, dans "Angewandte Chemie", 73(6) 177-186 (21 mars 1961), comprenant des polymères contenant des liaisons simples répétées carbone-carbone dans la chaîne du polymère, résultant de la copolymérisation du trioxanne avec des éthers cycliques tels que le dioxanne, des lactones telles que la bêta-propiolactone, des anhydrides tels que l'anhydride adipique cyclique, et des composés à non saturation éthylénique tels que le styrène, l'acétate de vinyle, la méthyl-vinyl-céto-  
tone, l'acroléine, etc. Ces polymères oxyméthyléniques, ainsi que d'autres, sont indiqués par Sittig dans "Petroleum Refiner", Volume 41, numéro 11, novembre 1962, pages 131 à 170.

En plus des copolymères oxyméthyléniques mentionnés ci-dessus, on peut aussi mettre en oeuvre, dans la présente invention, des homopolymères oxyméthyléniques dérivant du trioxanne ou du formaldéhyde. Il peut être désirable de coiffer les extrémités des molécules d'homopolymère par les procédés connus d'éthérification ou d'estérification.

Les huiles de silicone sont des polymères d'organosiloxanes que l'on trouve dans l'industrie avec une gamme de viscosités comprise entre 0,65 et plus de 1.000.000 de centistokes. Pour les buts de la présente invention, on préfère des huiles de silicone dont la viscosité est comprise entre 0,65 et 100 centistokes et la densité est comprise entre 0,94 et 0,98. Elles peuvent contenir à la fois des structures linéaires et des structures cycliques, comprenant un nombre de motifs siloxane compris entre environ 4 et 100 ou davantage. On préfère des motifs de diméthyl-siloxane dans la structure linéaire, ayant habituellement une coiffure terminale constituée de groupes triméthylsiloxyle.

La quantité d'huiles de silicone mise en oeuvre dans la présente invention peut varier entre environ 0,5 et environ 15 pour cent du poids du polymère oxyméthylénique appliqué.

On peut mettre en oeuvre n'importe quelle substance fortement alcaline, sous forme de poudre ou en solution liquide. La forme pulvérulente sèche est préférée. Des exemples illustratifs de telles substances fortement alcalines comprennent : l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de baryum, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, etc. On peut en ajouter au mélange des quantités pondérales comprises entre environ 0,25 et 2 pour cent du poids du polymère oxyméthylénique.

On peut conduire la réaction à des températures comprises entre 170 et 220°C, mais de préférence, comprises entre 180 et 200°C, jusqu'à ce que l'on obtienne une augmentation substantielle de l'indice d'écoulement du polymère à l'état fondu. Cela demande habituellement une durée de réaction comprise entre 5 et 60 minutes. Lorsqu'on a atteint le degré voulu de modification, on peut extraire du mélange toute huile de silicone n'ayant pas réagi, ainsi que le catalyseur



alcoalin, en appliquant des procédés classiques d'extraction qui mettent en œuvre des solvants tels que l'eau, des alcools, le toluène, le benzène, le cyclohexane, le n-heptane, etc. La réaction est généralement conduite dans des conditions opérant à la pression atmosphérique, mais si on le désire, on peut appliquer une pression supérieure à celle de l'atmosphère.

Les exemples ci-après donnent une plus ample illustration de la présente invention.

EXEMPLE 1

10 Fluidité, à l'état fondu, du polymère oxyméthylénique modifié par de l'huile de silicone

Quarante grammes d'un copolymère industriel oxyméthylénique de trioxanne et d'oxyde d'éthylène sont mélangés dans un "plastographe" à 190°C avec 2 grammes d'une huile de silicone industrielle (Dow Corning, "DC-550") et l'on ajoute 0,5 gramme d'hydroxyde de sodium pulvérulent. On continue le malaxage dans des expériences séparées pendant 10, 30 et 60 minutes, respectivement, puis on enlève l'hydroxyde de sodium et l'huile de silicone résiduelles, par extraction consécutive avec de l'eau et avec du toluène dans un extracteur de Soxhlot. On place le produit résultant dans un récipient chauffé jusqu'à une température de 190°C et ayant une petite ouverture au fond. On place des poids sur la substance polymère, pour forcer la matière à sortir par l'ouverture, et le posée de la quantité sortante indique la fluidité de la matière fondue. On effectue d'autres essais en variant les quantités et les durées de réaction.

Les résultats ci-après montrent que les mélanges contenant une relativement grande proportion d'huile de silicone (essais 1, 2, 3 et 4) ont un indice d'écoulement à l'état fondu qui est nettement plus élevé que celui des mélanges contenant une faible proportion d'huile de silicone (essais 5, 6 et 7).

TABLEAU I

Essai	1	2	3	4	5	6	7
Copolymère oxyméthylénique a/ (grammes)	40	40	40	40	45	45	45
Huile de silicone b/ (grammes)	5	5	5	5	2	1	0,23
Hydroxyde de sodium (grammes)	0,5	0,5	0,5	0	0,2	0,1	0,23
Huile de silicone (%)	11	11	11	11	4,2	2,2	0,5
Durée de malaxage après addition de $\text{H}_2\text{O}$ (minutes)	10	30	60	60 <sup>c/</sup>	10	10	10
Indice d'écoulement à l'état fondu c/ (grammes)							
1 ± 1/	14,5	14,8	12,3	54	12,5	12,2	916
10 x	2430	1370	1610	2960	1367	870	265
10 x/ 1 x	168	92	131	55	109	71	28
$K_{230}^d/$	0,098	0,053	0,048	0,075	0,054	0,033	0,049

- a/ "Oculcon\* K-90" de la Celanese Corporation.  
b/ "DC-550" de la Dow Corning Corp.  
c/ Après extraction avec de l'eau et du toluène dans un extracteur de Soxhlet.  
5 d/ Vitessco de décomposition à 230°C.  
e/ Il n'y a pas eu addition d'hydroxyde de sodium, mais l'huile de silicone et le copolymère oxyméthylénique ont été mélangés pendant soixante minutes.  
f/ Indication des poids, exemple : 1 x = poids de 1 gramme.  
10 \* Marque de fabrique d'un copolymère d'acétal.

#### EXEMPLE 2

##### Comparaison de fluidité, à l'état fondu, entre polymères oxyméthyléniques modifié et non modifié

- 15 40 grammes d'un copolymère oxyméthylénique industriel de trioxanne et d'oxyde d'éthylène sont mélangés dans un "plastographe" à 190°C avec 0,88 gramme d'une huile de silicone industrielle (Dow Corning "DC-550") et l'on ajoute 0,08 gramme de poudre d'hydroxyde de sodium. On continue le malaxage pendant  
20 60 minutes.

- On soumet le produit résultant aux essais dans un appareil tel que celui qui a été décrit ci-dessus dans l'exemple 1. On procède de même, dans un but de comparaison, avec une quantité similaire de matière polymère oxyméthylénique non modifiée d'origine dans un tel appareil de mesure de la fluidité des substances à l'état fondu.  
25

- Les résultats comparatifs présentés dans le tableau II ci-après montrent un accroissement marqué dans les propriétés de fluidité à l'état fondu du polymère oxyméthylénique modifié, par rapport à celles du polymère non modifié.  
30

TABLEAU II.

Indice d'écoulement à l'état fondu (grammes)	Copolymère oxyméthylé- nénique non modifié	Copolymère oxy- méthylénique modifié par l'huile de silicone
1 x	9,3	9,6
10 x	156	643
10 x / 1 x	17	67

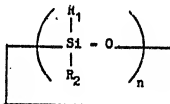
Il va de soi que la présente invention n'a été décrite et représente qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et qu'elle est susceptible de diverses variantes sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS.

1.- Procédé de fabrication d'une composition polymère oxyméthylénique possédant une meilleure fluidité à l'état fondu, caractérisé en ce qu'il comprend le malaxage intime mécanique du polymère oxyméthylénique avec 0,5 à 15 % d'une huile de silicone choisie parmi les huiles de silicones suivantes:

(A) celles qui ont une structure linéaire dont la formule est:  $(R')_3 Si(OSi(R'')_2)_n OSi(R''')_3$ , formule dans laquelle  $R'$ ,  $R''$  et  $R'''$  sont des radicaux alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, et  $n$  est un nombre entier compris entre 4 et 100; et

(B) celles qui ont une structure cyclique selon la formule:



*[Handwritten signature]*